

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-133997

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

C07C 31/27

C07C 29/14

(21)Application number : 06-269374

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.1994

(72)Inventor : HARADA YOSHIO
KANEHIRA KOICHI
SHIONO MANZO

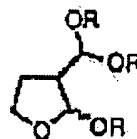
(54) PRODUCTION OF 1,1-CYCLOPROPANEDIMETHANOL

(57)Abstract:

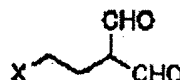
PURPOSE: To industrially and advantageously obtain the subject compound useful as an intermediate for medicines, agrochemicals, etc., by using a readily handleable and inexpensive reagent according to a specific method for passing dihydrofuran as a starting raw material through a new intermediate.

CONSTITUTION: 2,3-Dihydrofuran is initially reacted with an orthoformic acid ester in the presence of a Lewis acid (e.g. zinc chloride) preferably at 30-40°C to provide an acetal derivative of formula I (R is an alkyl), which is then reacted with a halogenating agent (preferably thionyl chloride), preferably in the presence of a base in an amount of 2-5mol% based on the acetal derivative.

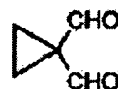
The resultant product is then hydrolyzed under conditions of pH4-5 and 25-70°C temperature to afford a halogenated dialdehyde derivative of formula II. The obtained derivative is subsequently cyclized in the presence of a base to afford a new 1,1-cyclopropanedicarboxaldehyde of formula III. The compound is further reduced by a method for hydrolysis in the presence of a catalyst, e.g. Raney nickel to afford the objective compound of formula IV.



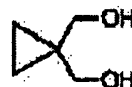
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3805392

[Date of registration] 19.05.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133997

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	P 1	技術表示箇所
C 0 7 C 31/27		9155-4H		
29/14		9155-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-269374	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成6年(1994)11月2日	(72) 発明者	原田 英穂 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	金平 浩一 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	堀野 万蔵 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内

(54) 【発明の名称】 1, 1-シクロプロパンジメタノールの製造方法

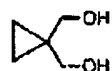
(57) 【要約】

【目的】 1, 1-シクロプロパンジメタノールの工業的に有利な製造方法を提供する。

【構成】 2, 3-ジヒドロフラン (I) をルイス酸の存在下にオルトキ酸エステルと反応させることによりアセタール体 (II) を得、該アセタール体 (II) を塩基の存在下にハロゲン化剤と反応させたのち加水分解することによりハロゲン化ジアルデヒド体 (III) を得、該ハロゲン化ジアルデヒド体 (III) を塩基の存在下に還元させることにより 1, 1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド (IV) を得、該 1, 1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド (IV) を還元することを特徴とする式

(V)

【化1】



(V)

で示される 1, 1-シクロプロパンジメタノールの製造方法。

(2)

特開平8-133997

1

【特許請求の範囲】

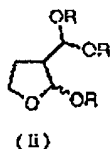
【請求項1】 式(Ⅰ)

【化1】



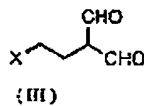
で示される2,3-ジヒドロフランを、ルイス酸の存在下にオルトギ酸エステルと反応させることにより一般式(Ⅱ)

【化2】



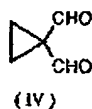
(式中、Rはアルキル基を表す。)で示されるアセタール体を得、該アセタール体をハロゲン化剤と反応させたのち加水分解することにより式(Ⅲ)

【化3】



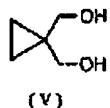
(式中、Xはハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化ジアルデヒド体を得、該ハロゲン化ジアルデヒド体を塩基の存在下に還元させることにより式(Ⅳ)

【化4】



で示される1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒドを得、該1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒドを還元することを特徴とする式(V)

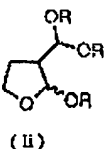
【化5】



で示される1,1-シクロプロパンジメタノールの製造方法。

【請求項2】 式(Ⅱ)

【化6】

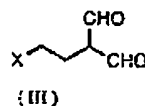


2

(式中、Rはアルキル基を表す。)で示される化合物。

【請求項3】 式(Ⅲ)

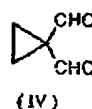
【化7】



(式中、Xはハロゲン原子を表す。)で示される化合物。

10 【請求項4】 式(Ⅳ)

【化8】



で示される化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、1,1-シクロプロパンジメタノールの製造方法およびその中間体に関する。本発明により製造される1,1-シクロプロパンジメタノールは、抗喘息薬、抗アレルギー薬として有用なフッ素化ヒドロキシアルキルキノリン誘導体(特開平6-25173号公報参照)、害虫およびダニの防除剤として有用なビニルシクロプロパン誘導体(特開昭62-164643号公報参照)等の医薬、農薬中間体等として有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、1,1-シクロプロパンジメタノールの製造方法としては、1,1-シクロプロパンジカルボン酸またはその低級エステルを原料とし、これをリチウムアルミニウムヒドリド、ボラン・テトラヒドロフラン錯体、ナトリウム水素ビスメトキシエトキシアルミニウム等の還元剤の存在下に還元する方法が知られている【ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (Journal of Organic Chemistry)、第58巻、4122頁(1993年)；ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサエティー (Journal of the American Chemical Society)、第113巻、8807頁(1991年)；および特開平6-107576号公報参照】。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の還元剤はいずれも取扱いが容易ではなく、しかも高価であることから、上記の製造方法は工業的に有利な方法とはいえない。しかして本発明の1つの目的は、取扱いが容易であり、かつ安価な試薬を用いて、1,1-シクロプロパンジメタノールを工業的に有利に製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、1,1-シクロプロパンジメタノールを与える新規な合成中間体を

50 提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的は、式(I)

【0005】

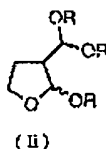
【化9】



【0006】で示される2,3-ジヒドロフラン(以下、これを2,3-ジヒドロフラン(I)と略記する。)を、ルイス酸の存在下にオルトキ酸エステルと反応させることにより一般式(II)

【0007】

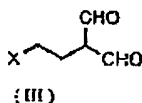
【化10】



【0008】(式中、Rはアルキル基を表す。)で示されるアセタール体(以下、これをアセタール体(II)と略記する。)を得、該アセタール体(II)をハロゲン化剤と反応させたのち加水分解することにより一般式(III)

【0009】

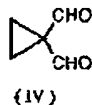
【化11】



【0010】(式中、Xはハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化ジアルデヒド体(以下、これをハロゲン化ジアルデヒド体(III)と略記する。)を得、該ハロゲン化ジアルデヒド体(III)を塩基の存在下に環化させることにより式(IV)

【0011】

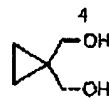
【化12】



【0012】で示される1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(以下、これを1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)と略記する。)を得、該1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)を還元することを特徴とする式(V)

【0013】

【化13】



(V)

【0014】で示される1,1-シクロプロパンジメタノール(以下、これを1,1-シクロプロパンジメタノール(V)と略記する。)の製造方法、ならびに該製造方法を構成する各工程で得られる合成中間体であるアセタール体(II)、ハロゲン化ジアルデヒド体(III)および1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)を提供することにより達成される。

【0015】前記一般式(II)において、Rが表すアルキル基としては、炭素数6以下のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。また、前記一般式(III)において、Xが表すハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

【0016】本発明の製造方法の各工程を詳細に説明する。2,3-ジヒドロフラン(I)からアセタール体(II)を得る工程において、反応に使用されるオルトキ酸エステルとしては、オルトキ酸メチル、オルトキ酸エチル、オルトキ酸プロピル等を挙げることができる。オルトキ酸エステルの使用量は、2,3-ジヒドロフラン(I)1モルに対して1.0~2.0モルの範囲が好ましく、1.0~1.2モルの範囲がより好ましい。

【0017】上記反応系に触媒として存在させるルイス酸としては、塩化鉄(III)、三弗素化ホウ素エーテル錯体、塩化亜鉛、塩化チタン(IV)、塩化アルミニウム、塩化タンゲステン(VI)、ヨウ化亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、トリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム等が使用される。ルイス酸の使用量は、2,3-ジヒドロフラン(I)に対して0.01~1.0モル%の範囲が好ましく、0.03~0.10モル%の範囲がより好ましい。

【0018】かかる反応は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、トルエン、ジクロロエタン等を使用するのが好ましい。反応温度は、0~100℃の範囲が好ましく、30~40℃の範囲がより好ましい。

【0019】アセタール体(II)からハロゲン化ジアルデヒド体(III)を得る工程において、使用されるハロゲン化剤としては塩化チオニル、臭化チオニル等を挙げることができる。中でも塩化チオニルが特に好適である。ハロゲン化剤の使用量は、アセタール体(II)1モルに対して0.8~1.5モルの範囲が好ましく、0.95~1.05モルの範囲がより好ましい。

【0020】上記反応工程において、反応系に触媒量の塩基を共存させることにより、より好ましい結果が得られる。共存させる塩基としては、トリエチルアミン、ト

リオクチルアミン等の第三級アミン類またはその塩；ピリジン等の芳香族塩基類またはその塩；塩化テトラブチルアンモニウム、塩化トリメチルスチアールアンモニウム等の塩化4級アンモニウム塩等が使用される。塩基の使用量は、アセタール体(II)に対して1~20モル%の範囲が好ましく、2~5モル%の範囲がより好ましい。

【0021】かかる反応は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド等を使用することができる。反応温度は、0~150℃の範囲が好ましく、25~80℃の範囲がより好ましい。

【0022】続いて行われる加水分解反応は、水性二層系または水性均一系で行うことができる。反応系のpHは1.0~6.0に維持することが好ましく、4.0~5.0に維持することがさらに好ましい。反応温度は、0~100℃の範囲が好ましく、25~70℃の範囲がより好ましい。

【0023】また、加水分解反応に先立って、アセタール体(II)とハロゲン化剤との反応混合物を水処理し、反応生成物の抽出操作を行うことも可能である。かかる場合には、加水分解反応系でのpH制御が容易となる。

【0024】ハロゲン化ジアルデヒド体(III)から1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)を得る塩化工程において、反応系に存在させる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート等が使用される。塩基の使用量は、ハロゲン化ジアルデヒド体(III)1モルに対して1.0~5.0モルの範囲が好ましく、1.0~2.0モルの範囲がより好ましい。

【0025】かかる環化反応は、有機溶媒中で、または有機溶媒と水の二層系において、実施することができる。ここで好適な有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、n-ブチルアルコール等のアルコール類等を用いることができる。反応温度は、0~100℃の範囲が好ましく、25~70℃の範囲がより好ましい。

【0026】また、環化反応は、加水分解反応に引き続いて行うことができる。すなわち、アセタール体(II)とハロゲン化剤との反応混合物を加水分解反応に付して得られるハロゲン化ジアルデヒド体(III)を単離することなく塩基で処理することにより、1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)を得ることができ

る。

【0027】1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)を還元し、1,1-シクロプロパンジメタノール(V)を得る工程は、例えば、ラネーニッケル、ラネーコバルト、活性炭担持ロジウム、酸化白金、活性炭担持白金、ヘキサクロロ白金、銅クロマイト等の触媒の存在下、常圧または加圧下に水素添加することにより行うことができる。触媒濃度は0.1~20重量%の範囲が好ましく、0.2~5重量%の範囲がより好ましい。水素圧は1~20kg/cm²の範囲が好ましい。

【0028】かかる反応は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類等を使用することが好ましい。反応温度は、25~100℃の範囲が好ましく、40~60℃の範囲がより好ましい。

【0029】また1,1-シクロプロパンジメタノール(V)は、1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)を水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより得ることもできる。水素化ホウ素ナトリウムの使用量は、1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド(IV)1モルに対し1.0~2.0モルの範囲が好ましく、1.0~1.2モルの範囲がより好ましい。

【0030】水素化ホウ素ナトリウムによる還元反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を使用するのが望ましい。反応温度は、0~100℃の範囲が好ましく、25~70℃の範囲がより好ましい。

【0031】このようにして得られた1,1-シクロプロパンジメタノール(V)の反応混合物からの単離・精製は、通常の有機化合物の単離・精製において用いられるのと同様の方法で行われる。例えば、反応混合物を水、塩化アンモニウム水溶液または重曹水に注ぎ、ジエチルエーテル、塩化メチレン、酢酸エチル等の有機溶媒で抽出し、該抽出液を水、食塩水で洗浄したのち、乾燥、濃縮して粗生成物を得、該粗生成物を必要に応じて再結晶、クロマトグラフィー等により精製することにより行われる。

【0032】本発明により得られる1,1-シクロプロパンジメタノール(V)は、特開平6-25173号に記載の方法により、抗喘息薬、抗アレルギー薬として有用なフッ素化ヒドロキシアルキルキノリン誘導体に変換することができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0034】実施例1

10

20

30

40

50

窒素雰囲気下、滴下漏斗、還流冷却器および温度計を備えた500ml容三頭フラスコに、無水塩化鉄(III) 25mgおよびオルトギ酸メチル26.0mlを仕込んだ。次いで、反応混合物の温度が40℃を越えない速度で、2,3-ジヒドロフラン15.0mlを滴下した。滴下終了後、反応混合物を減圧下に蒸留し、78~84℃(10mmHg)の留分として無色透明の3-(ジメトキシメチル)テトラヒドロ-2-メトキシフラン26.8g(収率77%)を2種の異性体の混合物として得た。

¹H-NMR(CDC1₂, 270MHz)

異性体A: 1.6-2.1(2H, m), 2.5(1H, q-like), 3.2-3.4(9H, s), 3.9(2H, t), 4.2(1H, d), 4.95(1H, d)

異性体B: 1.6-2.1(2H, m), 2.4-2.5(1H, m), 3.2-3.4(9H, s)

【0035】実施例2

実施例1で得られた3-(ジメトキシメチル)テトラヒドロ-2-メトキシフラン22.0gを、滴下漏斗、還流冷却器および温度計を備えた500ml容三頭フラスコに仕込み、ピリジン塩酸塩0.50gを加え、油浴中で70℃に加熱した。該反応液に塩化チオニル10mlを注意深く滴下し、滴下終了後、同温で2時間攪拌した。室温まで冷却後、反応混合物を希重曹水100mlに注ぎ、50mlの酢酸エチルで4回抽出した。有機層を合わせ、水、重曹水で順次洗浄したのち、減圧下に約100mlまで濃縮した。この溶液に水100mlを加え、水層のpHを希重曹水で4.0に調整し、室温で一晩激しく攪拌した。有機層を分離し、水層を50mlの酢酸エチルで6回抽出した。有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、4-クロロ-2-ホルミルブタナール14.5g(収率88%)を淡黄色油状物として得た。

¹H-NMR(CDC1₂, 270MHz)

2.73(2H, t), 3.30(1H, m), 3.60(2H, m), 8.35(2H, s)

【0036】実施例3

実施例2で得られた4-クロロ-2-ホルミルブタナール10.0gを酢酸エチル100mlに溶解し、室温で激しく攪拌しながら飽和重曹水50mlを加えた。30分間攪拌したのち分液し、水層を酢酸エチルで抽出した。抽出液を合わせ、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残渣を減圧下に蒸留した。52~58℃(8mmHg)の留分として1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド6.5g(収率88%)を淡黄色油状物として得た。

¹H-NMR(CDC1₂, 270MHz)

1.78(4H, s), 9.86(2H, s)

【0037】実施例4

実施例1で得られた3-(ジメトキシメチル)テトラヒドロ-2-メトキシフラン17.6gを、滴下漏斗、還流冷却器および温度計を備えた1000ml容三頭フラスコに仕込み、ピリジン塩酸塩0.59gおよびジクロロエタン30mlを加え、油浴中で70℃に加熱した。該反応液に塩化チオニル7.3mlを注意深く滴下し、滴下終了後、同温で3時間攪拌した。室温まで冷却後、反応混合物を希重曹水70mlに注ぎ、水層のpHを希重曹水を用いて4.0に調整し、室温で一晩激しく攪拌した。得られた反応混合物に飽和重曹水を加えて中和し、1時間攪拌したのち分液し、水層を100mlの酢酸エチルで4回抽出した。有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残渣を減圧下に蒸留した。53~58℃(8mmHg)の留分として1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド7.1g(70%)を得た。

【0038】実施例5

1000ml容オートクレーブにラネーニッケル60mg、メタノール30mlおよび実施例3で得られた1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド6.0gを仕込み、水煮圧10kg/cm²、60℃で1時間加熱攪拌した。反応混合物から触媒を除去したのち蒸留し、133~137℃(15mmHg)の留分として1,1-シクロプロパンジメタノール5.9g(収率95%)を得た。

¹H-NMR(CDC1₂, 270MHz)

1.50(4H, s), 1.94(2H, br-s), 3.62(4H, s)

【0039】実施例6

アルゴン雰囲気下、200ml容三頭フラスコに水素化ホウ素ナトリウム4.4g、メタノール50mlおよび実施例3で得られた1,1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド10.0gを仕込み、室温で12時間攪拌した。反応終了後、希塩酸を加え、中和した反応生成物を蒸留し、125~140℃(15mmHg)の留分として粗結製物を得た。この粗結製物を再度蒸留し、132~136℃(15mmHg)の留分として1,1-シクロプロパンジメタノール3.8g(収率68%)を得た。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、1,1-シクロプロパンジメタノールが工業的に有利に製造される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成14年1月15日(2002. 1. 15)

【公開番号】特開平 8-133997
 【公開日】平成8年5月28日(1996. 5. 28)
 【年号数】公開特許公報 8-1340
 【出願番号】特願平 6-269374
 【国際特許分類第7版】

C07C 31/27
 29/14

【F I】

C07C 31/27
 29/14

【手続補正言】

【提出日】平成13年9月6日(2001. 9. 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

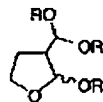
【化1】



(I)

で示される2, 3-ジヒドロフランを、ルイス酸の存在下にオルトギ酸エステルと反応させることにより一般式(II)

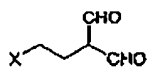
【化2】



(II)

(式中、Rはアルキル基を表す。)で示されるアセタール体を得、該アセタール体をハロゲン化剤と反応させたのち加水分解することにより式(III)

【化3】



(III)

(式中、Xはハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲ

ン化ジアルデヒド体を得、該ハロゲン化ジアルデヒド体を塩基の存在下に環化させることにより式(IV)

【化4】



(IV)

で示される1, 1-シクロプロパンジカルボキサルデヒドを得、該1, 1-シクロプロパンジカルボキサルデヒドを還元することを特徴とする式(V)

【化5】

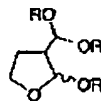


(V)

で示される1, 1-シクロプロパンジメタノールの製造方法。

【請求項2】 式(II)

【化6】

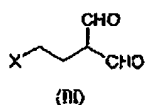


(II)

(式中、Rはアルキル基を表す。)で示される化合物。

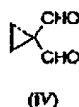
【請求項3】 式(III)

【化7】



(式中、Xはハロゲン原子を表す。)で示される化合物。

【請求項4】 式(IV)
【化8】



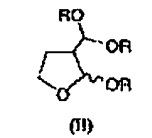
で示される化合物。

【請求項5】 式(I)
【化9】



で示される2,3-ジヒドロフランを、ルイス酸の存在下にオルトギ酸エステルと反応させることを特徴とする一般式(II)

【化10】



(式中、Rはアルキル基を表す。)で示されるアセタール体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0001
【補正方法】変更
【補正内容】
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、1,1-シクロプロパンジメタノールの製造方法ならびにその中間体および該中間体の製造方法に関する。本発明により製造される1,1-シクロプロパンジメタノールは、抗喘息薬、抗アレルギー薬として有用なフッ素化ヒドロキシアシルキノリン誘導体(特開平6-25173号公報参照)、害虫およびダニの防除剤として有用なビニルシクロプロパン誘導体(特開昭62-164643号公報参照)等の医薬、農業中間体等として有用である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0003
【補正方法】変更
【補正内容】
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の還元剤はいずれも取扱いが容易ではなく、しかも高価であることから、上記の製造方法は工業的に有利な方法とはいえない。しかして本発明の1つの目的は、取扱いが容易であり、かつ安価な試薬を用いて、1,1-シクロプロパンジメタノールを工業的に有利に製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、1,1-シクロプロパンジメタノールを与える新規な合成中間体およびその製造方法を提供することにある。

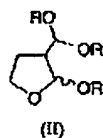
【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0005
【補正方法】変更
【補正内容】
【0005】
【化11】



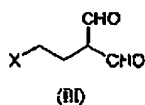
【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0007
【補正方法】変更
【補正内容】
【0007】
【化12】

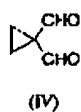


【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0009
【補正方法】変更
【補正内容】
【0009】
【化13】

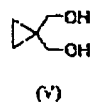


【手続補正 7】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0011
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0011】
 【化 14】



【手続補正 8】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0013
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0013】
 【化 15】



【手続補正 9】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0014
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0014】で示される 1, 1-シクロプロパンジメタノール（以下、これを 1, 1-シクロプロパンジメタノール（V）と略記する。）の製造方法、該製造方法を構成する各工程で得られる合成中間体であるアセタール体（II）、ハロゲン化ジアルデヒド体（III）および 1, 1-シクロプロパンジカルボキサルデヒド（IV）ならびにアセタール体（II）の製造方法を提供することにより達成される。